Reduktionsversuche von o-Nitroverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Edmund Weidner

aus **Nakel** a. d. Netze.

ACAD. LUND. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 4. März 1910.

Der Procancellar.

Rohn.

Meiner Mutter

und

dem Andenken meines Vaters.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

erlaube ich mir an dieser Stelle für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. G. Heller

verpflichtet, der mir die Anleitung zu dieser Arbeit gab und mich bei derselben durch seine Ratschläge in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546804_0063

Inhalt.

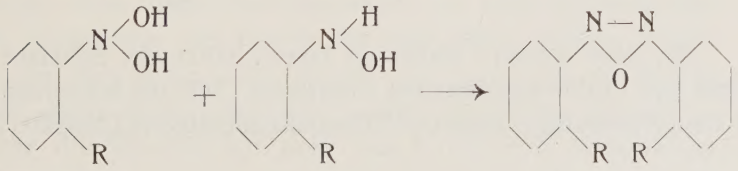
Seite

Allgemeiner Teil 9
Experimenteller Teil 15
Reduktion des o-Nitrobenzamids 15
N-Acetyl-benzisoxazolon 15
Benzisoxazolon 16
Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Benzisoxazolon . 18
Reduktion des Benzisoxazolons zu Anthranilsäure 18
N-Benzoyl-benzisoxazolon 19
N-Methyl-benzisoxazolon 20
Reduktion des N-Acetyl-benzisoxazolons zu Acetylanthranilsäure 21
Reduktion des N-Benzoyl-benzisoxazolons zu Benzoylanthranilsäure 22
Reduktion des N-Methyl-benzisoxazolons zu Methylanthranilsäure 22
Benzisoxazolon, Salzsäure und Natriumnitrit 23
Darstellung des N-Oxy-oxindols und seiner Acetylverbindung . 24
Reduktion des N-Acetoxy-oxindols zu Oxindol 24
o-Azobenzamid 25
Benzamid-o-Azobenzoesäure 26
o-Hydrazobenzamid 27
o-Azoxybenzoesäureäthylester 29
o-Azoxybenzonitril 29
Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols 30
o-Azoxybenzylalkohol 30
o-Azobenzylalkohol 31
Darstellung der o-Nitrocinnamylameisensäure 32
Reduktion der o-Nitrocinnamylameisensäure 32
o-Nitrocinnamylameisensäureäthylester 33
o-Nitrocinnamylameisensäure und Phenylhydrazin 34
o-Nitrocinnamylameisensäureäthylester und Phenylhydrazin . . 35
o-Nitrocinnamylameisensäure und Hydroxylaminchlorhydrat . . 36
Zusammenfassung 38

Allgemeiner Teil.

Die Reduktion o-substituierter Nitroverbindungen führt nicht selten zur Entstehung neuer Ringbildungen, sofern die Seitenkette mit Atomgruppen belastet ist, die den Austritt locker gebundener Reste in Form von H_2O, NH_3 etc. begünstigen.

Bei den Reduktionsversuchen von o-Nitrokörpern hat es sich herausgestellt, daß durch Zinkstaub und Essigsäure bei niedriger Temperatur die Umsetzung so gelinde verlaufen kann, daß die Zuführung von Wasserstoff bei der ersten Reduktionsstufe festgehalten werden kann. Dies war der Fall beim o-Nitromandelsäurenitril und es war G. Heller so gelungen, eine Verbindung aufzufinden, welche als Doppelverbindung von o-Dihydroxylaminomandelsäurenitril und Hydroxylaminomandelsäurenitril infolge ihrer Reaktionen angesehen werden muß.[1]) Da dieser Fall bisher noch ein singulärer war, wurden andere o-Nitrokörper reduziert und zunächst immer die Bedingungen gewählt, die das erste Zwischenprodukt hatten entstehen lassen. Wie sich schon früher gezeigt hatte, war in anderen Fällen der Reduktionsverlauf so, daß diese primäre Doppelverbindung unter Austritt von 2 Molekülen Wasser in die Azoxyverbindung überging.



[1]) Berl. Ber. **39,** 2330 (1906); **41,** 373 (1908).

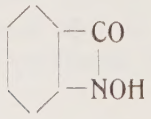
Auf diese Weise wurde bereits die Azoxybenzoesäure von G. Heller und J. Sölling[1]) durch Reduktion der o-Nitrobenzoesäure erhalten.

Von mir wurde das o-Nitrobenzamid den erwähnten Reduktionsbedingungen unterworfen und dabei Azobenzamid erhalten, dessen Bildung so zu erklären ist, daß die zunächst gebildete Azoxyverbindung wenig beständig ist und Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des Azokörpers.

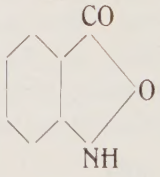
Doch ist diese Verbindung nicht das Hauptreaktionsprodukt, sondern Benzisoxazolon. Über diese Substanz lagen, als die Untersuchung angestellt wurde, noch keine Angaben in der Literatur vor. Diese sind erst inzwischen von Bamberger[2]) erfolgt, welcher die Verbindung durch Reduktion von o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Baryt erhielt, wobei zunächst die Hydroxylaminobenzoesäure entsteht, welche leicht unter Wasseraustritt in Benzisoxazolon übergeht. Auch aus dem o-Nitrobenzoesäureester konnte er den Körper erhalten.

Nachdem die Formel der Verbindung als $C_7H_5O_2N$ und das einfache Molekulargewicht festgestellt waren, ergab es sich von vornherein, daß die Bildung der Substanz so erfolgt, daß das o-Nitrobenzamid zur Hydroxylaminoverbindung reduziert wird, worauf dann NH_3 austritt. Immerhin blieben dann noch zwei Formeln für die Verbindung übrig, nämlich die folgenden:

I.



II.



Mit dem Symbol I waren die Eigenschaften der Substanz recht gut in Übereinstimmung zu bringen. Wie die bekannten N-Oxyverbindungen zeigte die Verbindung amphoteren Charakter;

[1]) Berl. Ber. **41**, 2691 (1908).
[2]) Berl. Ber. **42**, 2317 (1909).

sie löste sich in verdünnten Alkalien und in Soda, aber auch in konzentrierter Salzsäure. Ebenso entsprach es den Eigenschaften der N-Oxyverbindungen, daß die Substanz sich leicht acetylieren, benzoylieren und methylieren ließ. Bemerkenswert ist namentlich die leichte Acetylierbarkeit, welche schon durch Schütteln der wässrigen Lösung der Substanz mit Essigsäureanhydrid rasch erfolgt, woraus sich die Acetylverbindung nach kurzer Zeit kristallinisch abscheidet.

Bamberger hat zu ihrer Darstellung das Benzisoxazolon mit Acetylchlorid gemischt und schließlich noch $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Auch das Methylderivat ließ sich bequemer und namentlich reiner darstellen. Während Bamberger die Verbindung durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylatlösung erhielt und sie als strohgelbes Öl beschreibt, ließ sich durch Schütteln der Sodalösung der in Frage stehenden Substanz mit Dimethylsulfat bei mäßiger Wärme ein Öl erhalten, welches in der Kälte allmählich kristallinisch und durch Umkristallisieren ganz farblos wurde. Die Aufspaltung durch Alkali und Vergleich der auch von Bamberger erhaltenen Methyl-o-hydroxylaminobenzoesäure zeigte, daß die Methylierung nach beiden Methoden zu demselben Produkt geführt hat. Die beiden Acylverbindungen werden dagegen durch Alkali zum Ausgangsprodukt zurückverseift. Auffallend war es aber, daß bei der Reduktion aller drei Substanzen ein Atom Sauerstoff aus der Verbindung entfernt wurde und unter Wasseraufnahme die substituierten Anthranilsäuren entstanden. Auch das Benzisoxazolon selbst läßt sich durch Zinkstaub und Essigsäure in der Hitze sehr leicht zu Anthranilsäure reduzieren, welche zunächst durch Natriumacetat als Zinksalz gefällt wurde, woraus dann nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats die freie Säure erhalten wurde.

Da aber bisher nicht geprüft war, wie sich ein Derivat einer echten N-Oxyverbindung bei der Reduktion verhält, so wurde der Versuch mit dem von Reissert[1]) dargestellten

[1]) Berl. Ber. **41**, 3927 (1908).

Acetoxy-oxindol angestellt. Hätte es sich hier um eine anormale Reaktion gehandelt der Art, daß der Substituent nach der Entfernung des Sauerstoffs an den Stickstoff tritt, so hätte die Reissertsche Verbindung entsprechend N-Acetyloxindol bezw. Acetyl-o-amidophenylessigsäure liefern müssen. Es zeigte sich aber, daß mit dem Sauerstoff auch die Acetylgruppe abgespalten wurde und Oxindol entstand. Nach diesem Resultat kann wohl die N-Oxyformel nicht mehr in Betracht kommen. Bamberger kommt zu demselben Schluß, hauptsächlich durch Vergleich des Benzisoxazolons mit den von Claisen und anderen dargestellten monocyklischen Isoxazolonen. Es war ferner schon vor der Publikation von Bamberger das Verhalten des Benzisoxazolons gegen salpetrige Säure untersucht worden. Bei niedriger Temperatur entstand neben einer nicht näher charakterisierbaren Verbindung eine Diazoniumlösung, welche beim Eintragen in alkalische β-Naphtollösung das Natriumsalz eines Farbstoffes gab, das sich als Natriumsalz der β-Naphtolazobenzol-o-karbonsäure erwies, wie sich durch direkten Vergleich mit der aus Anthranilsäure dargestellten Verbindung ergab. Es hat demnach auch hier eine Reduktion stattgefunden.

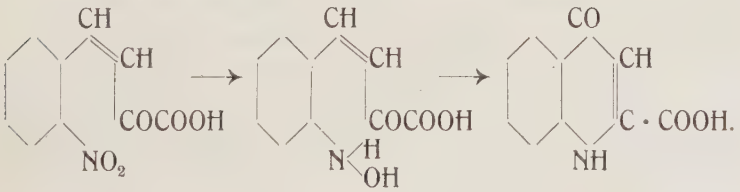
Es wurde dann noch versucht, ob bei der Reduktion der o-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Essigsäure das Benzisoxazolon entstände, was sich durch Behandeln der Reduktionsflüssigkeit mit Essigsäureanhydrid nachweisen lassen müßte. Doch konnte die Substanz hierbei nicht aufgefunden werden. Ebensowenig bei der Reduktion von o-Nitrobenzonitril und o-Nitrobenzoesäureäthylester mit Essigsäure und Zinkstaub.

Wie eingangs erwähnt wurde, entsteht bei der Reduktion des o-Nitrobenzamids zu etwa 4—5% Azobenzamid. Diese Verbindung läßt sich sehr schwer verseifen. Am besten nach Bouveault durch Eintragen von Nitrit in die schwefelsaure Lösung und Erwärmen auf dem Wasserbade. Aber auch hierbei fand nur eine halbseitige Verseifung statt. Durch weitere Reduktion des Azobenzamids mit Zinkstaub und Eisessig bildet sich Hydrazobenzamid, welches durch Oxydation

der essigsauren Lösung mit Bichromat oder auch durch längeres Erhitzen der verdünnten essigsauren Lösung sich wieder zum Azokörper zurückoxydiert.

Bei der vorhin erwähnten Reduktion des o-Nitrobenzoesäureäthylesters wurde ausschließlich die Azoxyverbindung erhalten. Ebenso entstand die Azoxyverbindung bei der Einwirkung von Essigsäure und Zinkstaub auf o-Nitrobenzonitril. Nicht ganz so einheitlich verlief die Umsetzung beim o-Nitrobenzylalkohol. Hier war zwar die Azoxyverbindung das Hauptprodukt, aber nebenbei entstand auch in geringer Menge die schon bekannte Azoverbindung.

Außer den genannten Verbindungen wurde noch die o-Nitrocinnamylameisensäure einer Reduktion unterworfen und zwar wurde diesmal Ferrosulfat und Ammoniak als Reduktionsmittel angewandt, da unter anderen Bedingungen keine brauchbaren Resultate erzielt wurden. Es entsteht dabei die γ-Ketohydrochinaldin-α-karbonsäure, die G. Heller[1]) und A. Sourlis durch Oxydation des γ-Ketohydrochinaldins erhielten. Der Vorgang bei der Reduktion kann in folgender Weise gedeutet werden. Die Reduktion geht bis zur Hydroxylaminstufe und es tritt dann unter Wasseraustritt Ringschluß ein:



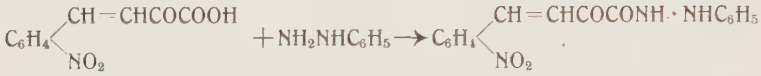
Gleichzeitig findet dabei eine Umlagerung des Sauerstoffatoms statt. Bei der Reduktion[2]) des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons entsteht γ-Ketohydrochinaldin in ganz analoger Weise.

Um die o-Nitrocinnamylameisensäure näher zu charakterisieren, wurde der Ester mittels alkoholischer Salzsäure dar-

[1]) Berl. Ber. **41**, 2699 (1908).
[2]) G. Heller und A. Sourlis, Berl. Ber. **41**, 2692 (1908).

gestellt. Besonders bemerkenswert ist der sehr große Widerstand des Esters gegen Reduktionsmittel. Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure bewirkten auf Zugabe von Zinkstaub keine Reduktion.

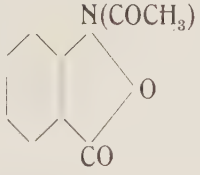
Die Säure gibt mit Phenylhydrazin nicht das zu erwartende Hydrazon, sondern das Hydrazid.



Dies Verhalten ist um so bemerkenswerter, da eine Analogie bei ähnlichen Substanzen bisher noch nicht beobachtet worden ist. Die Verbindung gibt die Bülowsche Hydrazidreaktion und wird durch alkoholische Kalilauge bereits in der Kälte verseift. Es resultierte dabei ein Produkt, das nicht analysenrein zu erhalten war. Durch Kochen mit Salzsäure wurde die Substanz zersetzt. Die Reaktion des Esters mit Phenylhydrazin verlief zum größten Teil normal, es entstand das entsprechende Hydrazon, das aus Alkohol und darauf aus wässrigem Aceton rein erhalten werden konnte. Es wurde nun noch das Oxim der Säure dargestellt. Auch hier verlief die Reaktion normal. Nur kristallisierte die Substanz mit Kristallwasser, das sehr schwer zu entfernen war. Durch mehrtägiges Stehen im Vakuumexsikkator erleidet sie nur geringen Gewichtsverlust. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man die Verbindung wiederholt aus vollkommen trocknem Äther, welchem man Ligroin zusetzt, oder aus trocknem Essigäther, zu welchem man Chloroform gibt, umkristallisiert.

Experimenteller Teil.

Reduktion des o-Nitrobenzamids. N-Acetyl-benzisoxazolon.



25 g o-Nitrobenzamid wurden in 220 g 50 %iger Essigsäure zunächst durch Erwärmen auf dem Dampfbad gelöst. Durch schnelles Abkühlen erreichte man sehr feinkristallinische Abscheidung der Substanz. Der Kolben wurde mit einem Rührwerk in Verbindung gebracht und nun während einer Stunde 25 g Zinkstaub eingetragen. Die Temperatur ließ man in der ersten Stunde nicht über 10° steigen, später wurde sie bis auf 30° erhöht und zwei Stunden lang bei dieser Temperatur bei stetigem Rühren gehalten. Man verdünnte das Reduktionsprodukt mit Wasser und filtrierte dann. Das Nebenprodukt, das mit dem Zinkstaub auf dem Filter zurückblieb wird später näher beschrieben werden. Zum Filtrat wurden 30 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt, etwa ausgeschiedenes Zinkacetat durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Durch Eiskühlung und Reiben der Wandung mit einem Glasstab schieden sich dann allmählich nadelförmige Kristalle ab. Nach zwei Stunden wurde filtriert und die Substanz aus Ligroin umkristallisiert. Schmp. 118,5—119,5°. (Bamberger 117,5—118,5°.) Die Ausbeute betrug 20—25 % des angewandten Nitrobenzamids. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig; in Alkohol, Benzol und Chloro-

form in der Kälte schwer löslich, heiß leichter. In Äther ist sie schwer löslich, ebenso in Ligroin; doch geht sie in letzterem bei längerem Erhitzen reichlich in Lösung, beim Erkalten kristallisiert sie fast quantitativ wieder aus. Natronlauge löst die Substanz unter Verseifung bereits in der Kälte. Sie ist etwas flüchtig mit Wasserdämpfen und besitzt einen eigenartigen brenzlichen Geruch.

Analyse:

0,1140 g Substanz ergab 8,0 ccm feuchten Stickstoff (750 mm und 17°).

0,1598 g Substanz ergab 0,3548 g CO_2 und 0,0588 g H_2O.

$C_9H_7NO_3$: Ber. C 61,0 H 3,9 N 7,9
Gef. C 60,55 H 4,12 N 8,05

Molekulargewichtsbestimmung.

0,0916 g Substanz gaben eine Depression von 0,135° in 20 g Benzol;

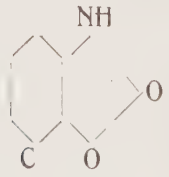
Gefunden: Mol. 170.

0,1562 g Substanz gaben eine Depression von 0,225° in 20 g Benzol;

Gefunden: Mol. 173.

Molekulargewicht: Ber. 177
Gef. 170 und 173.

Darstellung des Benzisoxazolons.



Die Verbindung wurde durch Verseifen des N-Acetylbenzisoxazolons mit verdünnter Natronlauge erhalten. 1 g Substanz wurde in der gerade ausreichenden Menge heißer

verdünnter Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde filtriert und zum gut gekühlten Filtrat Salzsäure im Überschuß hinzugegeben. Die Substanz schied sich sofort kristallinisch ab. Sie kristallisierte aus Äther auf Zusatz von Ligroin oder aus Benzol in flachen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 111—112° unter Dunkelfärbung (Bamberger 112°). Die Substanz ist farblos, bekommt aber an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, sehr bald einen rötlichen Anflug.

Analyse:

0,1386 g Substanz ergab 12,6 ccm Stickstoff (758 mm, 16°).
0,1520 g Substanz ergab 0,3466 g CO_2 und 0,0512 g H_2O.

$C_7H_5O_2N$: Ber. C 62,2 H 3,7 N 10,4
Gef. C 62,19 H 3,79 N 10,65.

Die Substanz hat Säurecharakter, denn sie löst sich bereits in der Kälte in Sodalösung. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform. In heißem Wasser ist die Substanz unter geringer Zersetzung löslich. Die kalte wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Essigsäureanhydrid das N-Acetyl-benzisoxazolon. Die Substanz ist löslich in konzentrierten Säuren. In Natriumacetatlösung ist sie unlöslich. Die alkalische Lösung der Substanz wird nach Zugabe von Fehlingscher Lösung bei längerem Kochen entfärbt, ohne Kupferoxydul abzuscheiden. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchloridlösung einen dunkelgrünen flockigen Niederschlag.

Da die Substanz neben ihren schwach basischen Eigenschaften auch ausgeprägten Säurecharakter besitzt, wurde sie mit $^n/_{10}$ Natronlauge titriert. Als Indikator wurde Phenolphtalein gewählt. Der Farbenumschlag war nicht scharf genug, um ein gutes Resultat zu erzielen. Als bestes Resultat wurde das Mol. 128 gefunden, berechnet ist 135. — Die Substanz färbt Methylorange nicht rot. Es trat der Umschlag nach rot erst nach Verbrauch des ganzen Alkalis ein.

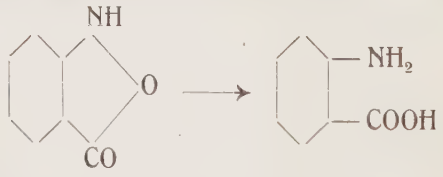
Oxydationsversuche führten zu keinem positiven Resultat Mit Wasserstoffsuperoxyd erfolgte in der Hitze Rotfärbung·

und Abscheidung eines dunklen flockigen Niederschlags. Es trat ein deutlicher Isonitrilgeruch auf. Selbst beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure trat Oxydation ein, ebenfalls unter Abscheidung eines dunklen, flockigen Niederschlags.

Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf Benzisoxazolon.

0,5 g Substanz wurden mit einer Lösung von 0,5 g Natriumhydroxyd in 10 g Wasser eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt und dann bis zur sauren Reaktion mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Substanz wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Sie zeigte den Schmelzpunkt 245°. Die Identität der entstandenen Substanz mit Azoxybenzoesäure ergab sich aus den übereinstimmenden Eigenschaften und dem direkten Vergleich. Auch wurde das Phenylhydrazinsalz dargestellt, das den Schmelzpunkt 162° zeigte.

Reduktion des Benzisoxazolons zu Anthranilsäure.



0,5 g Substanz wurden in 5 g Eisessig gelöst und 0,5 g Zinkstaub hinzugegeben. Dann wurde zwei Stunden lang auf dem Dampfbade unter öfterem Umrühren erhitzt. Das Reduktionsprodukt wurde mit der ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und dann filtriert. Zum Filtrat gab man Natriumacetatlösung bis zur Abscheidung des Zinksalzes. Letzteres wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und dann in mit Essigsäure angesäuertem Wasser suspendiert. Man leitete nun Schwefelwasserstoff ein, um das Zinksalz zu zersetzen. Es wurde filtriert und das Filtrat bis auf ein kleines

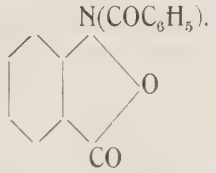
Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich gelbe Nadeln aus, die aus Äther und Petroläther umkristallisiert den Schmelzpunkt 144—145° zeigten.

Analyse.

0,1403 g Substanz ergab 8,6 ccm feuchten Stickstoff (748 mm, 14°). $C_7H_7O_2N$: Ber. N 9,2
Gef. N 9,5.

Durch die Analyse, die übereinstimmenden Eigenschaften und den direkten Vergleich erwies sich die Substanz als Anthranilsäure. Ein Reduktionsversuch mit Eisenvitriol und Ammoniak führte zu demselben Resultat. Anthranil war auch nicht in Spuren entstanden. Auch bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig konnte Anthranil nicht erhalten werden.

N-Benzoyl-benzisoxazolon.



1 g Benzisoxazolon wurde mit der gerade ausreichenden Menge Natronlauge in Lösung gebracht. Es wurden 4 g Natriumacetat hinzugefügt und die Lösung mit Wasser auf 20 g Gesamtgewicht gebracht. Die Lösung wurde mit 2 g Benzoylchlorid durchgeschüttelt. Die Benzoylverbindung schied sich sofort ab. Sie kristallisiert aus Alkohol in langen feinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 152,5—153,5° zeigten. (Bamberger 153—154°).

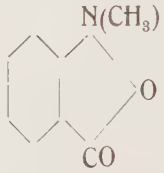
Analyse.

0,1572 g Sbst. ergab 8,3 ccm feuchten Stickstoff (758 mm, 17°).

$C_{14}H_9O_3N$: Ber. N 5,8
Gef. N 6,07.

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich; sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. In heißem Eisessig ist sie löslich. Beim Erhitzen in Natronlauge löst sich die Verbindung. Gibt man zu der erkalteten Lösung Eisessig bis zur sauren Reaktion und dann einige Tropfen Essigsäureanhydrid, so scheidet sich das N-Acetyl-benzisoxazolon vom Schmelzpunkt 118,5°—119,5° ab. Es ergibt sich daraus, daß die Acylverbindung durch Erhitzen mit Natronlauge gespalten wird.

N-Methyl-benzisoxazolon.



0,5 Substanz wurde in überschüssiger Sodalösung gelöst und mit 1,5 g Dimethylsulfat unter öfteren Umschütteln ca. 30 Minuten auf dem Dampfbade bis zu einer Temperatur von ca. 70° erwärmt. Es schied sich beim Erkalten ein Öl ab, das nach längerer Zeit durch Eiskühlung und durch Reiben mit einem Glasstab kristallinisch erstarrte. Die Substanz kristallisierte aus Ligroin beim langsamen Abkühlen in großen rhombischen Tafeln, die den Schmelzpunkt 49—50° zeigten. Die Substanz ist farblos.

Analyse.

0,1058 g Sbst. ergab 8,4 ccm Stickstoff (756 mm, 14°).
0,1705 g Sbst. ergab 0,4017 g CO_2 und 0,0676 g H_2O.

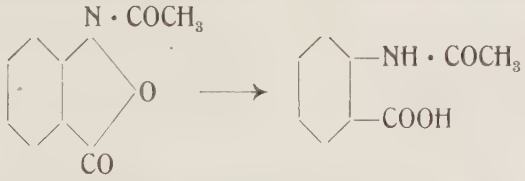
$C_8H_7O_2N$: Ber. C 64,4 H 4,7 N 9,4
Gef. C 64,25 H 4,44 N 9,3.

Bamberger[1]) hat das N-Methyl-benzisoxazolon nicht kristallinisch erhalten können; er hat es als strohgelbes Öl gewonnen.

[1]) Berl. Ber. **42,** 2328 (1909).

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol. In heißem Ligroin löst sie sich, ebenso in heißem Wasser. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besitzt einen dem N-Acetyl-benzisoxazolon ähnlichen eigenartigen Geruch. Sie reduziert die Fehlingsche Lösung bei mäßigem Erwärmen. 0,2 g Substanz wurde mit 2 ccm $\frac{n}{1}$ Natronlauge übergossen, wobei schwache Gelbfärbung eintrat, die beim Erhitzen intensiver wurde. Nach $1^1/_2$ Minuten war klare Lösung erfolgt. Dann wurden 2,3 ccm $\frac{n}{1}$ Salzsäure hinzugefügt, worauf Entfärbung sofort eintrat. Die Lösung wurde in einen Scheidetrichter gebracht und mit Äther ausgeschüttelt. Der getrocknete Äther hinterließ die von Bamberger[1]) beschriebene Methyl-o-hydroxylaminobenzoesäure vom Schmelzpunkt 97°.

Reduktion des
N-Acetyl-benzisoxazolons zu Acetylanthranilsäure.



Zu einer Lösung von 1 g Substanz in 8 g Eisessig fügte man 1,5 g Zinkstaub hinzu. Eine halbe Stunde lang wurde noch auf dem Dampfbade erhitzt und dann nach Zusatz von wenig Wasser filtriert. Das Filtrat wurde mit Wasser auf das Gesamtgewicht von 20 g gebracht. Es kristallisierte bei Eiskühlung allmählich eine Substanz aus, die aus Benzol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 184—185° zeigte.

Analyse.

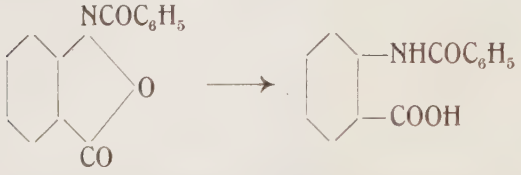
0,1236 g Substanz ergab 8,3 ccm Stickstoff (752 mm, 17°).
0,1522 g Substanz ergab 0,3345 g CO_2 g und 0,0722 g H_2O.

$C_9H_9O_3N$: Ber. C 60,3 H 5,0 N 7,8
Gef. C 60,1 H 5,3 N 7,67.

[1]) Berl. Ber. **42,** 2329 (1909).

Der Schmelzpunkt, die Analyse, die Eigenschaften und der direkte Vergleich charakterisierten die Substanz als Acetylanthranilsäure.

Reduktion des N-Benzoyl-benzisoxazolons zu Benzoylanthranilsäure.



Zu einer heißen Lösung von 0,5 g Substanz in 10 g Eisessig wurden 1,5 g Zinkstaub hinzugegeben. Nach einer halben Stunde wurde abfiltriert, mit wenig Eisessig nachgewaschen und das Filtrat dann mit etwas Wasser verdünnt. Die Substanz kristallisierte sofort aus. Aus Chloroform umkristallisiert, zeigte sie den Schmelzpunkt 181°. Der Schmelzpunkt, die Eigenschaften und der direkte Vergleich ergaben, daß analog des reduzierten N-Acetyl-benzisoxazolons zu Acetylanthranilsäure hier Benzoylanthranilsäure entstanden war.

Reduktion des N-Methyl-benzisoxazolons zu Methylanthranilsäure.

0,5 g Substanz wurden zunächst in 4 g 50%iger Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde mit 1,5 g Wasser verdünnt. Dann wurden 0,5 g Zinkstaub eingetragen und unter öfterem Umschütteln eine halbe Stunde lang auf dem Dampfbade erwärmt. Die Reduktion trat erst in der Wärme ein. Im Filtrat schieden sich sehr bald lange Nadeln aus, die aus Ligroin umkristallisiert den Schmelzpunkt 179° zeigten.

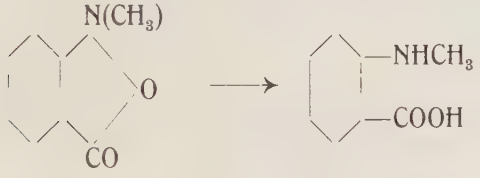
Analyse.

0,0976 g Substanz ergab 8,0 ccm Stickstoff (752 mm, 15°).

$C_8H_9O_2N$: Ber. N 9,3

Gef. N 9,5.

Die Substanz erwies sich als Methylanthranilsäure:



Benzisoxazolon, Salzsäure und Natriumnitrit.

0,5 g Substanz wurden in 6 g konzentrierte Salzsäure eingetragen. Man gab dann bei sehr niedriger Temperatur (ca. — 16°) 0,24 g fein gepulvertes Natriumnitrit hinzu und filtrierte dann nach einiger Zeit. Auf dem Filter blieb eine Substanz zurück, die bei Zimmertemperatur alsbald verharzte. Das Filtrat wurde einer eisgekühlten Lösung von 10 g festem Natriumhydroxyd und 1,5 g β-Naphtol in 200 g Wasser hinzugefügt. Es schied sich sehr bald das Natriumsalz eines roten Farbstoffes in feinen schillernden Blättchen ab, das aus Wasser umkristallisiert wurde.

Analyse.

0,1730 g Substanz ergab 0,0380 g Na_2SO_4 = 0,0123 g Na.

$C_{17}H_{11}O_3N_2Na$: Ber. Na 7,3
Gef. Na 7,1.

Aus Eisessig kristallisierte der freie Farbstoff vom Schmelzpunkt 272°. Er erwies sich identisch mit der von R. Anschütz[1]) und O. Schmidt dargestellten β-Naphtolazobenzol-o-karbonsäure, welche dort aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphtol entsteht. Da dort nicht das Natriumsalz isoliert wurde, wurden 0,5 g Anthranilsäure in der oben beschriebenen Weise diazotiert und der stark alkalischen β-Naphtollösung hinzugesetzt. Es schied sich ebenfalls das Natriumsalz des Farbstoffes ab, das aus Wasser in der beschriebenen Kristallform auskristallisierte. Aus Eisessig kristallisierte der Farbstoff vom Schmelzpunkt 272°.

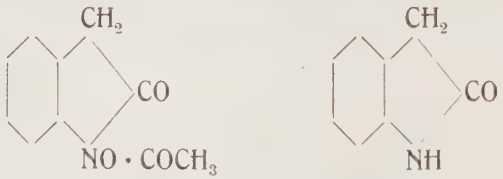
[1]) Berl. Ber. **35**, 3469 (1902).

Eine Mischprobe der beiden Substanzen zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Das analoge Verhalten der beiden Substanzen bewies die Identität.

Darstellung des N-Oxy-oxindols und seiner Acetylverbindung nach R. Reissert.

Die Angaben Reisserts[1]) bestätigten sich. Das N-Oxy-oxindol wurde in guter Ausbeute durch Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkstaub erhalten. Ebenso leicht ließ sich die Acetylverbindung darstellen, indem man das N-Oxy-oxindol in überschüssiger Sodalösung löste und Essigsäureanhydrid tropfenweise hinzufügte. Die Acetylverbindung kristallisierte aus Alkohol in bei 101° schmelzenden Nädelchen.

Reduktion des N-Acetoxy-oxindols zu Oxindol.



1 g Substanz wurde in 10 g 50%iger Essigsäure gelöst. Die Lösung wurde mit 1 g Zinkstaub versetzt und dann 3 Stunden lang unter öfterem Umrühren auf dem Dampfbade erhitzt. Dann wurde filtriert. Im Filtrat wurde die Säure mit Sodalösung abgestumpft. Nach einiger Zeit schied sich in der Kälte eine Substanz aus, die aus Ligroin in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° kristallisierte.

Analyse.

0,1008 g Substanz ergab 9 ccm Stickstoff (758 mm, 15°).

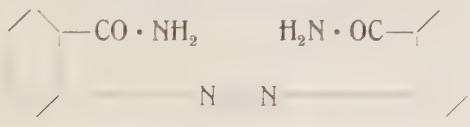
C_8H_7ON: Ber. N 10,5

Gef. N 10,37.

[1]) Berl. Ber. **41**, 3927 (1908).

Die Substanz wurde als Oxindol charakterisiert. Der von Reissert gefundene Schmelzpunkt 126° für Oxindol gegen 120° der Literaturangabe bestätigte sich. Die Identität wurde außerdem durch die Darstellung des Isatoxims festgestellt. Die Substanz zeigte den in der Literatur[1]) auch angegebenen Schmelzpunkt 202°.

o-Azobenzamid.



Bei der Reduktion des o-Nitrobenzamids in der beschriebenen Weise waren zu ca. 4—5% des angewandten o-Nitrobenzamids noch zwei andere Substanzen enstanden, die vom Zinkstaub mechanisch in der Weise getrennt wurden, daß man durch vorsichtiges Bewegen der Flüssigkeit mittels eines Glasstabes eine gleichmäßige Suspension der Substanzen in der verdünnten Essigsäure erzielte, während der Zinkstaub sich am Boden des Gefäßes sammelte. Man konnte nun leicht vom Zinkstaub abgießen. Die Substanz wurde abgesaugt und dann mit der etwa zehnfachen Menge Eisessig eine Stunde lang stehen gelassen. Dann wurde bis zur Lösung erhitzt. Im Filtrat schieden sich rotbraune Stäbchen ab, die nur in sehr geringer Menge von helleren Nadeln verunreinigt waren. Durch wiederholtes Auskochen mit Amylalkohol ließ sich die Verunreinigung herauslösen. Der Rückstand wurde dann noch einmal aus Eisessig umkristallisiert. Die Substanz beginnt sich bei 284° unter Schwärzung zu zersetzen und schmilzt bei 294—295° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse.

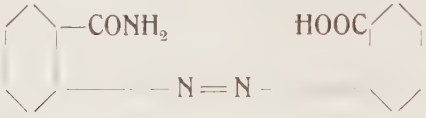
0,0854 g Substanz ergab 16,2 ccm Stickstoff (738 mm, 18°).
0,1626 g Substanz ergab 0,3736 g CO_2 und 0,0640 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$: Ber. C 62,7 H 4,5 N 20,9
Gef. C 62,66 H 4,34 N 21,16.

[1]) Ann. d. Chem. **140,** 34 (1866); Beilstein II, 2 1611.

Die Substanz ist nur sehr wenig löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Amylalkohol. Sie ist schwer löslich in Eisessig und unlöslich in Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie leicht löslich; auf Zusatz von Wasser kristallisiert sie unverändert wieder aus.

Benzamid-o-Azobenzoesäure.



1 g Azobenzamid wurde in 18 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. In die Lösung wurde unter Eiskühlung 0,65 g gepulvertes Natriumnitrit eingetragen. Die Lösung wurde noch eine halbe Stunde lang in der Kälte stehen gelassen; dann wurde sie zwei Stunden lang auf dem Dampfbade erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte. Die abgekühlte Lösung wurde tropfenweise in eisgekühltes Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Substanz wurde abgesaugt, nachgewaschen und dann mit Sodalösung aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und aus dem Filtrat die Substanz mit Salzsäure abgeschieden. Sie wurde aus Essigäther umkristallisiert. Kristalle in kurzen rotbraunen Stäbchen oder Prismen mit dem Schmelzpunkt 215° unter Gasentwicklung.

Analyse.

0,1090 g Substanz ergab 14,5 ccm Stickstoff (756 mm, 15°).
0,0982 g Substanz ergab 13,4 ccm Stickstoff (754 mm, 18°).
0,1539 g Substanz ergab 0,3544 g CO_2 und 0,0598 g H_2O.

$C_{14}H_{11}O_3N_3$: Ber. C 62,45 H 4,1 N 15,6
Gef. C 62,8 H 4,3 N 15,42
und N 15,55.

Die Analyse ergab, daß die Substanz nur einseitig verseift war.

Molekulargewichtsbestimmung durch Titration.

0,1132 g Substanz verbrauchten 4,75 ccm $^{n}/_{10}$ NaOH.

Mol.-Gew.: Ber. 269
Gef. 238.

Die Differenz ist auf den Einfluß des Amidrestes zurückzuführen. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich, in Salzsäure etwas löslich. In Essigäther ist sie kalt sehr schwer, heiß leicht löslich. In Alkohol ist sie leicht löslich, in Äther schwer und in Ligroin unlöslich.

o-Hydrazobenzamid.

1 g o-Azobenzamid wurde in 15 g Eisessig bis zum Sieden erhitzt. Alsdann wurde auf dem Dampfbade weiter erhitzt und 1 g Zinkstaub eingetragen. Die Reduktion darf als beendet betrachtet werden, sobald die Lösung farblos geworden ist, wozu ein halbstündiges Erwärmen auf dem Dampfbade nötig war. Dann wurde filtriert und mit heißem Eisessig nachgewaschen. Im Filtrat schied sich auf Zusatz von Wasser eine rein weiße Substanz aus, die aus Essigäther in sehr feinen langen Nadeln kristallisierte. Schmelzpunkt unter Rotfärbung 233°.

Analyse.

0,0716 g Substanz ergab 13,2 ccm Stickstoff (749 mm, 17,5°).
0,1464 g Substanz ergab 0,3350 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$: Ber. C 62,2 H 5,2 N 20,7
Gef. C 62,4 H 5,47 N 20,9.

Die Substanz ist in Chloroform in der Kälte nur in Spuren löslich; auch beim Erhitzen geht sie nur wenig in Lösung. In heißem Essigäther ist die Substanz nur wenig leichter löslich

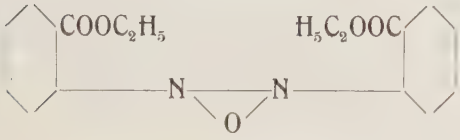
wie in Chloroform. In Alkohol ist sie sehr schwer löslich, etwas leichter in Aceton. In Eisessig ist sie kalt schwer, heiß leicht löslich. In Äther ist sie kaum löslich, in Ligroin unlöslich. Die Substanz wurde in verdünnter Essigsäure auf Zusatz von Kaliumbichromatlösung beim Erhitzen sehr bald zu Azobenzamid oxydiert. Zwei Stunden langes Erhitzen der Substanz in verdünnter Essigsäure führte ebenfalls zur Oxydation zu Azobenzamid.

Wurde die Substanz in Eisessig gelöst und dann mit Zinnchlorür und Salzsäure behandelt, so resultierte eine Substanz in weißen Nadeln, die sich erst oberhalb von 322° zu zersetzen begannen. Bei der Prüfung auf Aschegehalt hinterließ die Substanz eine sehr schwer verbrennbare Kohle. In sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln war sie höchstens nur in Spuren löslich. Von einer näheren Untersuchung der Substanz mußte abgesehen werden, da sie nicht analysenrein zu erhalten war. Daß hier kein Reduktionsprodukt vorlag, sondern eine durch die Salzsäure bewirkte Umlagerung, bewies ein Versuch, in dem man das Hydrazobenzamid allein mit verdünnter Salzsäure längere Zeit erhitzte. Beim Erkalten schieden sich weiße Nadeln aus, die in ihren Eigenschaften mit den vorher beschriebenen der durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazobenzamid erhaltenen Substanz übereinstimmten.

Reduktion von o-Nitroverbindungen.

Um eine Analogie für die Entstehung des Benzisoxazolons durch Reduktion des o-Nitrobenzamids zu finden, wurden verschiedene o-Nitroverbindungen reduziert, so die o-Nitrobenzoesäure, der o-Nitrobenzoesäureäthylester und das o-Nitrobenzonitril. Die Bildung von Benzisoxazolon war in keinem Fall nachzuweisen. Bei der Reduktion des o-Nitrobenzoesäureäthylesters und des o-Nitrobenzonitrils waren die auf anderem Wege dargestellten Azoxyverbindungen in guter Ausbeute entstanden.

o-Azoxybenzoesäureäthylester.



2 g o-Nitrobenzoesäureäthylester wurden in 5 g Eisessig gelöst. Die Lösung verdünnte man mit 1,5 g Wasser und gab dann allmählich 2 g Zinkstaub hinzu. Die Temperatur ließ man höchstens bis zur Handwärme steigen. Nach Zusatz von etwas Wasser wurde filtriert. Im Filtrat schieden sich in der Kälte gelbe Nadeln aus, die aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 77° zeigten. Im Filtrat war Benzisoxazolon nicht nachzuweisen.

Analyse.

0,1124 g Substanz ergab 8,0 ccm Stickstoff (750 mm, 16°).

$C_{18}H_{18}O_5N_2$: Ber. N 8,2
Gef. N 8,18.

Analyse und Eigenschaften charakterisierten die Substanz als den Diäthylester der Azoxybenzoesäure. Die Substanz ist bereits auf anderem Wege dargestellt worden. F. Meyer[1]) und Dahlem stellten die Verbindung aus dem Silbersalz der o-Azoxybenzoesäure und Äthyljodid dar. Ferner wurde sie aus o-Nitrobenzaldehyd oder o-Nitrobenzoesäureäthylester in alkoholischer Lösung durch Einwirkung des Lichtes gewonnen.

o-Azoxybenzonitril.

1 g o-Nitrobenzonitril wurde durch Erwärmen in 9 g 50%iger Essigsäure gelöst. Die Lösung kühlte man ab und fügte nun allmählich 1 g Zinkstaub hinzu. Die Temperatur ließ man nicht über Handwärme steigen. Nach beendeter Reaktion wurde abgesaugt und das Filtrat mit Essigsäure-

[1]) Vgl. Beilstein, IV. Erg. 1003, A. 326, 345.

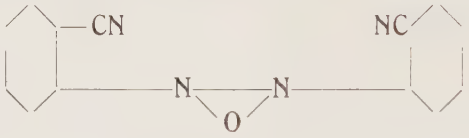
anhydrid auf Benzisoxazolon geprüft, welches aber auch hier nicht nachzuweisen war. Den Rückstand trocknete man, extrahierte die Substanz mit Chloroform und brachte sie mit Ligroin wieder zur Abscheidung. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte sie den Schmelzpunkt 194—195°.

Analyse.

0,0847 g Substanz ergab 17,0 ccm Stickstoff (750 mm, 15°).

$C_{14}H_8N_4O$: Ber. N 22,6
Gef. N 23,0.

Eigenschaften, Schmelzpunkt und Analyse charakterisierten die Substanz als o-Azoxybenzonitril von der Formel



Die Substanz wurde bereits von Pinnow[1]) und Müller dargestellt. Sie gewannen sie durch Reduktion einer siedenden Lösung von o-Nitrobenzonitril in Salzsäure mit Zinn. Bei der Reduktion des Nitrils mit Essigsäure und Zinkstaub erzielten sie kein befriedigendes Resultat.

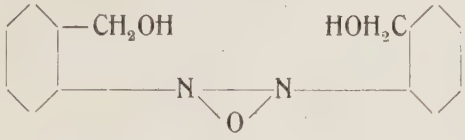
Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols.

o-Azoxybenzylalkohol.

5 g o-Nitrobenzylalkohol wurden in 30 g 50%iger Essigsäure auf dem Dampfbade gelöst. Unter Eiskühlung trug man nun allmählich 6 g Zinkstaub ein. Die Reaktion ist äußerst heftig. Man kühlt gut ab und beginnt dann erst den zusammengeballten Zinkstaub mit einem Glasstab zu zerreiben. Es tritt wieder lebhafte Reaktionswärme dabei auf, die man nicht über 40° steigen läßt. Alsdann wurde filtriert und mit 15 ccm Wasser nachgewaschen. Im Filtrat schieden sich nach

[1]) Vgl. Beilstein, IV, 1343.

einiger Zeit strohgelbe, nadelförmige Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser den Schmelzpunkt 123° nach vorherigem Sintern zeigten und sich als o-Azoxybenzylalkohol erwiesen[1]) von der Formel

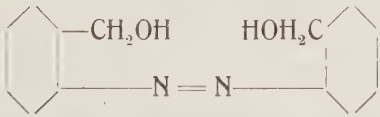


Analyse.

0,1386 g Substanz ergab 13,24 ccm Stickstoff (754 mm, 18°).

$C_{14}H_{14}O_3N_2$: Ber. N 10,9
Gef. N 10,89.

o-Azobenzylalkohol.



Die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols blieb nicht bei der ersten Stufe stehen; es wurde auch o-Azobenzylalkohol, allerdings in sehr geringer Menge, gebildet. Letzterer blieb bei dem Zinkstaub auf dem Filter zurück. Der Rückstand wurde getrocknet und dann zweimal mit kaltem Äther extrahiert, um den o-Azoxybenzylalkohol herauszulösen. Der zurückbleibende Azobenzylalkohol wurde mit heißem Essigäther extrahiert. Bei Eiskühlung schieden sich Kristalle ab, die aus Essigäther wiederholt umkristallisiert, den Schmelzpunkt 167° zeigten (Neubert 165°).[2])

Analyse.

0,1608 g Substanz ergab 0,4088 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2N_2$: Ber. C 69,4 H 5,8
Gef. C 69,34 H 5,66.

---

[1]) Bamberger, Berl. Ber. **36**, 837, 839 (1903).

[2]) Journ. f. prakt. Chem. **46**, 580—581 (1892).

o-Azobenzylalkohol ist löslich in Alkohol, Essigäther und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Die Ausbeute an Azobenzylalkohol wird etwas besser, wenn man bei der Reduktion die Temperatur bis zu 60° steigen läßt. Die Ausbeute beträgt auch dann nur etwa 1%. Es gelang nicht, aus Azoxybenzylalkohol den o-Azobenzylalkohol zu gewinnen. Dahin zielende Versuche wurden mit gelbem Schwefelammon, mit Essigsäure und Zinkstaub und mit Natriumamalgam in Alkohol unternommen. Die gelbrot gefärbten Lösungen der Substanz in Essigsäure bezw. in Alkohol wurden auf Zusatz der Reduktionsmittel zwar entfärbt, doch trat in beiden Fällen in den Filtraten durch den Luftsauerstoff Oxydation ein. Es schieden sich gelbe nadelförmige Kristalle aus, die den Schmelzpunkt 123° zeigten und o-Azoxybenzylalhohol waren.

Darstellung der o-Nitrocinnamylameisensäure.

Die Säure wurde nach der von Baeyer[1]) beschriebenen Methode erhalten, indem man die berechneten Mengen o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure zur Lösung brachte und durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung die Kondensation bewirkte. Baeyer gibt an, daß man die Lösung bei einer Temperatur von 10° sättigen soll. Bei dieser Temperatur scheidet sich das o-Nitrobenzaldehyd aus. Man leitet am besten bei einer Temperatur von 12—13° ein und bringt event. sich ausscheidendes o-Nitrobenzaldehyd durch Handwärme in Lösung. Aus Benzol umkristallisiert, zeigte die Substanz den Schmelzpunkt 135—136°.

Reduktion der o-Nitrocinnamylameisensäure.

2 g Substanz wurden in 30 g Äther gelöst und zu einer Lösung von 15,3 g Ferrosulfat in 75 g Wasser hinzugegeben. Man macht die Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch und schüttelt $^1/_2$ Stunde bei Handwärme. Nach Zusatz eines größeren

[1]) Berl. Ber. **15**, 2649, 2862 (1882).

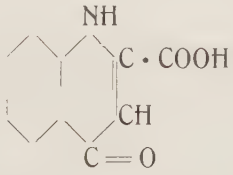
Überschusses von Ammoniak wird noch zwei weitere Stunden geschüttelt. Nunmehr wird die Flüssigkeit abgesaugt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Zum Schluß wird mit etwas Tierkohle aufgekocht und filtriert. Wird das Filtrat angesäuert, so scheidet sich eine Substanz aus, die aus viel Ligroin umkristallisiert den Schmelzpunkt 167° unter Gasentwicklung zeigt.

Analyse.

0,1084 g Substanz ergab 7,0 ccm Stickstoff (757 mm, 14°).

$C_{10}H_7NO_3$: Ber. N 7,4
Gef. N 7,5.

Die Analyse, die übereinstimmenden Eigenschaften und der direkte Vergleich ergaben, daß die entstandene Substanz mit der von G. Heller[1]) und A. Sourlis dargestellten γ-Ketohydrochinaldin-α-karbonsäure



identisch war.

Eine Reduktion unter sonst gleichen Bedingungen bei Wasserbadtemperatur ergab dasselbe Resultat. Man kann daher annehmen, daß der Ringschluß sofort erfolgt, und daß die entstandene Verbindung dann nicht weiter reduziert wird.

o-Nitrocinnamylameisensäureäthylester.

Der Ester der Säure wurde in sehr guter Ausbeute durch Erhitzen derselben mit alkoholischer Salzsäure erhalten.

5 g Substanz wurden mit 20 g absolutem Alkohol und 20 g alkoholischer Salzsäure drei Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Wird der Alkohol bis zur Hälfte seines Volumens verdampft, so scheiden sich beim Abkühlen goldgelbe Nadeln ab,

[1]) Berl. Ber. **41**, 2699 (1908).

die den Schmelzpunkt 71° zeigen. Zur Analyse wird die Substanz aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt auch nach dem Umkristallisieren 71°.

Analyse.

0,2266 g Substanz ergab 11,6 ccm Stickstoff (748 mm, 16°).

$C_{12}H_{11}O_5N$: Ber. N 5,6
Gef. N 5,8.

Die Substanz ist in Benzol, Chloroform, Ligroin, Essigäther und Aceton sehr leicht löslich, leicht auch in Äther, weniger leicht in Alkohol. Die Reduktionsversuche bei dieser Substanz ergaben kein befriedigendes Resultat. Sie wurde in einer Lösung in Eisessig und etwas Salzsäure auf Zugabe von Zinkstaub selbst nach dem Erwärmen auf 60° nicht reduziert, beim Abkühlen schied sie sich wieder unverändert aus.

o-Nitrocinnamylameisensäure und Phenylhydrazin.

1,0 g Substanz wurde in 50%iger Essigsäure durch Erwärmen gelöst. Man läßt abkühlen und gibt eine Lösung von 0,5 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure hinzu. Die Reaktion tritt sofort ein, es scheidet sich eine gelbe Substanz aus, die in zwei Modifikationen kristallisiert, einmal in gelben Nadeln aus starker Essigsäure, dann in fast farblosen flachen fächerförmig zusammengesetzten Nadeln aus Alkohol, beide mit dem Schmelzpunkt 225°. Auch wenn man einen Überschuß von Phenylhydrazin anwendet, entsteht dieselbe Substanz.

Analyse.

0,1100 g Substanz ergab 13,0 ccm Stickstoff (755 mm, 17°).
0,1190 g Substang ergab 14,3 ccm Stickstoff (752 mm, 19°).
0,1484 g Substanz ergab 0,3342 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
0,1464 g Substanz ergab 0,3320 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

$C_{16}H_{13}O_4N_3$:	Ber.	C 61,7		H 4,2	N 13,5	
	Gef.	C 61,41	61,84	H 4,4 4,3	N 13,55	13,6.

Die Substanz wird von Natronlauge nicht in der Wärme gelöst, sie löst sich auch nicht in konzentrierter Salzsäure. In alkoholischem Alkali löst sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiver Gelbfärbung. Mit Wasser verdünnt bleibt die Lösung klar und beim Ansäuern scheidet sich die Substanz in gelben, allmählich kristallinisch werdenden Flocken ab, welche in wässriger Natronlauge löslich sind und auf Fehlingsche Lösung einwirken. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und gibt die Bülowsche Hydrazidreaktion.

o-Nitrocinnamylameisensäureäthylester und Phenylhydrazin.

1 g Substanz wurde in der 15 bis 20fachen Menge Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 0,45 g Phenylhydrazin in 50%iger Essigsäure hinzugegeben. Es scheiden sich rote Nadeln ab, die, aus Alkohol und dann aus wässrigem Aceton umkristallisiert, den Schmelzpunkt 143° zeigen.

Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Äther, Essigäther, Ligroin, Aceton, schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Analyse.

0,1074 g Substanz ergab 11,7 ccm Stickstoff (746 mm, 17°).
0,1508 g Substanz ergab 0,3556 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

$C_{18}H_{17}O_4N_3$: Ber. C 63,7 H 5,0 N 12,4
Gef. C 63,1 H 5,45 N 12,4.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung.

0,1712 g Substanz gaben eine Depression von 0,098° in 51,7 g Äthylenbromid.

Ber. 339
Gef. 307.

Die Substanz gibt die Bülowsche Hydrazidreaktion nicht. Sie löst sich weder in Alkalien, noch in konzentrierter Salzsäure, bei längerem Kochen mit den genannten Reagentien zersetzt sie sich.

o-Nitrocinnamylameisensäure und Hydroxylaminchlorhydrat.

2 g Substanz wurden in 50%iger Essigsäure gelöst und eine Lösung von 1,7 g Hydroxylaminchlorhydrat, die man mit etwas Natriumacetatlösung versetzt, hinzugegeben. Nach $^1/_2$stündigem Erwärmen scheiden sich bereits in der Wärme flache farblose Nadeln ab, die, aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, unscharf schmelzen. Sie beginnen bei 110° zu sintern und geben erst bei 134° unter Schmelzen vollständig ihr Kristallwasser ab. Erhitzt man nicht weiter, so erstarrt die Substanz und schmilzt dann scharf bei 159°. Aus Essigäther kristallisiert die Substanz auf Zusatz von Chloroform allmählich aus. Sie zeigt beim Schmelzen dieselben Eigenschaften, nur beginnt sie erst um einige Grade höher zu sintern. Die Substanz aus verdünnter Essigsäure umkristallisiert, verliert im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure auch bei mehrtägigem Stehen nicht vollständig ihr Kristallwasser.

Eine Analyse ergab folgende Werte:

0,1312 g Substanz ergab 0,2352 g CO_2 und 0,0482 g H_2O.

$C_{10}H_8O_5N_2$: Ber. C 50,8 H 3,4 N 11,9
Gef. C 48,9 H 4,1.

Die Substanz wurde aus Essigsäther und Chloroform umkristallisiert und im Trockenschrank auf 120—125° erhitzt. Schmelzpunkt 157° nach vorherigem Sintern.

II. Analyse.

0,0818 g Substanz ergab 8,8 ccm Stickstoff (746 mm, 20°).
0,1312 g Substanz ergab 0,2420 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

$C_{10}H_8O_5N_2$: Ber. C 50,8 H 3,4 N 11,9
Gef. C 50,3 H 4,0 N 12,0.

Wird die bei 157° schmelzende Substanz aus verdünnter Essigsäure wieder umkristallisiert, so nimmt sie Kristallwasser auf und zeigt wieder die bereits beschriebenen Schmelzpunktserscheinungen. Wird sie wiederholt aus trocknem Äther und Zusatz von Ligroin oder aus trocknem Essigäther und Zusatz von Chloroform umkristallisiert, so erhält man sie wasserfrei vom Schmelzpunkt 157°. Beim Erhitzen löst sich die Substanz in verdünnter Salzsäure, doch scheidet sie sich zum größten Teil wieder unverändert aus. Abgespaltenes Hydroxylamin läßt sich im Filtrat mit Fehlingscher Lösung nachweisen, ebenso Spuren von o-Nitrocinnamylameisensäure, die sich durch Indigobildung bei Überschuß von Alkali kenntlich macht. Wird das Oxim mit Alkali erhitzt, so erleidet es auch dadurch nur eine geringe Veränderung; auf Zusatz von Salzsäure scheidet es sich wieder aus.

Zusammenfassung.

1. Bei der Reduktion des o-Nitrobenzamids entsteht Benzisoxazolon unter Ammoniakabspaltung als Hauptprodukt.

2. Es wurden das Acetyl-, Benzoyl- und das Methylderivat der Verbindung dargestellt. Von letzterem ist besonders hervorzuheben, daß es kristallinisch erhalten wurde, während Bamberger es als gelbes Öl beschreibt.

3. Die Reduktion des Benzisoxazolons und seiner Derivate liefert die entsprechenden Anthranilsäuren.

4. Bei der Diazotierung tritt Selbstreduktion ein, es entsteht Diazobenzoesäure, welche in Form ihres β-Naphtolfarbstoffes isoliert wurde.

5. Die Reduktion des Acetoxy-oxindols liefert Oxindol.

6. Dies Verhalten unterscheidet die Verbindung scharf vom Benzisoxazolon, für welches die N-Oxyformel deshalb nicht in Betracht kommen kann.

7. Als Nebenprodukt entsteht bei der Reduktion des o-Nitrobenzamids o-Azobenzamid.

8. Bei der Reduktion dieser Verbindung entsteht Hydrazobenzamid, bei der Verseifung Benzamid-o-Azobenzoesäure.

9. Bei der Reduktion der o-Nitrobenzoesäure, des Äthylesters derselben und des o-Nitrobenzonitrils konnte Benzisoxazolon auch nicht in Spuren nachgewiesen werden; es wurden bei letzteren beiden Verbindungen Azoxybenzoesäureäthylester und Azoxybenzonitril isoliert.

10. Die Reduktion des o-Nitrobenzylalkohols liefert Azoxybenzylalkohol und Azobenzylalkohol.

11. Die Reduktion der o-Nitrocinnamylameisensäure liefert die γ-Ketohydrochinaldin-α-karbonsäure.

12. Zur näheren Charakterisierung der o-Nitrocinnamylameisensäure wurde ihr Äthylester dargestellt, welcher äußerst schwer reduzierbar ist.

13. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Nitrocinnamylameisensäure entsteht das Hydrazid und nicht das Hydrazon.

14. Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Ester der Säure verläuft normal, es entsteht das Hydrazon.

15. Hydroxylaminchlorhydrat liefert mit der Säure das Oxim.

Lebenslauf.

Ich, Edmund Weidner, evang. Konfession, wurde am 8. Februar 1883 als Sohn des Lehrers Theodor Weidner in Nakel an der Netze geboren, besuchte das Königliche Gymnasium daselbst bis zur Erlangung des Berechtigungsscheines zum einjährig-freiwilligen Dienst im Jahre 1901 und wandte mich dann der Pharmazie zu. Nach erhaltener Ausbildung in Graudenz, Schneidemühl und Ludwigsruh bestand ich die pharmazeutische Vorprüfung mit Note I im Jahre 1904 und konditionierte hierauf 1 Jahr, und zwar 3 Monate in Marienburg (Westpreußen), 6 Monate in Schwetz (Weichsel) und 3 Monate in Magdeburg-Sudenburg. Im Sommersemester 1905 bezog ich die Universität Leipzig und bestand im Sommersemester 1907 das pharmazeutische Staatsexamen mit Note I, im November das anorganische und im Dezember desselben Jahres das organische Verbandsexamen.